Röntgenographische Messungen über Mischkristallbildung und Wärmeausdehnung von Alkalihalogeniden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Martin Luther-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Walter Reck

aus Halle a. S.

Halle a. S. 1936

Dissertationsdruckerei und Verlag Konrad Triltsch Würzburg

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Smekal

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Hoffmann

Tag der mündlichen Prüfung: 22. April 1936

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Röntgenographische Messungen über Mischkristallbildung und Wärmeausdehnung von Alkalihalogeniden.

I. Einleitung.

Die Frage nach der Natur des Fremdstoffeinbaues in Salzkristalle hat von A. Smekal (1) durch die Unterscheidung drei verschiedener Einbautypen beantwortet werden können. Dieser auf spektroskopischem Wege erbrachte Nachweis über die Verschiedenartigkeit der Fremdstoffaufnahme durch die Kristalle konnte dann durch Röntgenaufnahmen gestützt werden. Ebenfalls im Röntgenbild festgehalten wurde die Schließung der Mischungslücke im Mischkristallsystem NaCl—KCl mit 50 Mol% NaCl, und die Messung der Gitterabstände der reinen Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur lieferte einen Beitrag zur Klärung der Bedingungen für den Eintritt der lückenlosen Mischbarkeit. Mit derselben Apparatur war auch das Verhalten der Wärmeausdehnung von anderen reinen Alkalihalogeniden in homologen Verbindungsreihen untersucht worden.

II. Beschreibung der Röntgenapparatur.

1. Strahlungsquelle.

Als Strahlungsquelle diente eine mit einer Halbwellenapparatur betriebene „Siemens-Reiniger-Veifa-Strukturröhre" mit Cu-Anode. Durch ein in diese von der Pumpe abgeschmolzene Elektronenröhre eingebautes Ni-Filter und durch Konstanthalten der an der Röhre liegenden Spannung von 35 kV_{max} — Heizung 14 mA — blieb die zur Wirkung kommende Strahlung praktisch auf das Cu Kα-Dublett beschränkt.

2. Wärmekammer.

Zur Herstellung von Debye-Scherrer- und Drehkristallaufnahmen bei Zimmertemperatur und bei höheren Temperaturen stand

eine „Siemens-Feinstruktur-Kammer für hohe Temperaturen“ zur Verfügung. Eine Beschreibung der ersten Ausführung dieser Röntgen-Interferenzkammer für Reihenuntersuchungen ist mit Abbildungen bereits von R. Berthold und H. Böhm (2) gegeben worden. Nach einigen Abänderungen genügte die Kammer den Anforderungen für die hier aufgenommenen Versuchsreihen, und anhand einer schematischen Skizze (Fig. 1) soll eine kurze Erläuterung folgen:

a) Kammerhaube.

Die zylindrische, wassergekühlte Haube (a), deren Strahleneintrittsfenster (b) mit einem kreisrunden Stück Al-Folie (c) von 0,01 mm Dicke abgedeckt ist, sitzt mit vier Klappschrauben (d) festgehalten auf der Grundplatte (e) auf. Da auch die Durchführungen durch die Grundplatte abgedichtet sind, ist es möglich, die Aufnahmekammer nach außen genügend dicht abzuschließen und so bei den Temperaturaufnahmen das Auftreten von unkontrollierbaren Einflüssen der Umgebung auszuschalten.

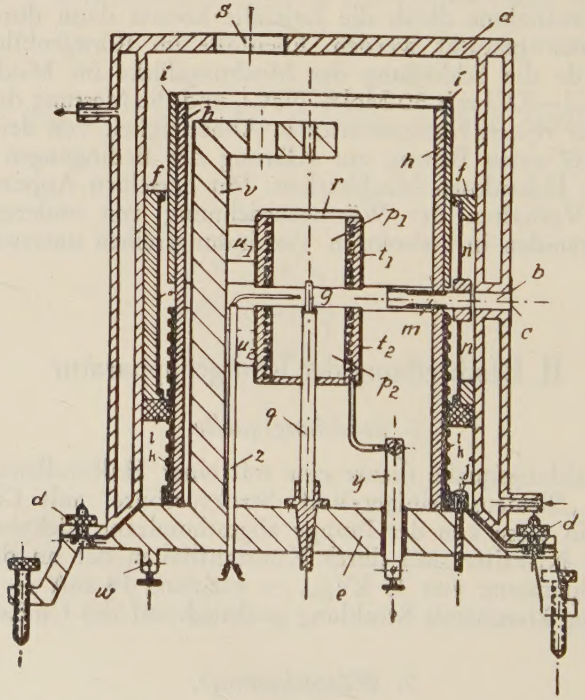

Fig. 1.
Schematische Skizze der Wärmekammer.

Für alle Aufnahmen wurde die Haube bei Atmosphärendruck aufgesetzt, die Kammer wurde nicht evakuiert. Ihre Justierung im Röntgenstrahl erfolgte angenähert mit einem Leuchtschirm, endgültig jedoch mit Hilfe von Probeaufnahmen.

b) Filmtransportzylinder.

Eine besondere Vorrichtung gestattet es, die Filmkassette (f) bei geschlossener Kammer — also ohne das Präparat (g) abkühlen zu müssen — senkrecht zum Interferenzstrahlenbündel nach oben zu verschieben. Um nun mehrere Aufnahmen auf einen Film untereinanderreihen zu können, trägt der Filmtransportzylinder (h) über seiner oberen Hälfte einen in der Längsrichtung verschiebbaren Messingzylinder (i), der die belichtete Filmbreite auf das gewünschte Maß ausblendet. Auf diese Weise gelingt es, auf einem einzigen Film bis zu zehn Aufnahmen von 4 mm Höhe zu vereinigen. Die Bewegung des Films wird hervorgerufen durch Drehen eines kleinen Zahnrades (j), das in eine entsprechende Verzahnung am unteren Ende der auf den Transportzylinder aufgesetzten Gewindetrommel (k) eingreift. Auf dieser Gewindetrommel läuft ein Gewindering (l), der die verstiftet aufgesetzte Filmkassette, mit einem inneren Durchmesser von 8,605 cm, vor sich herschiebt. Die Filmkassette wird durch die wassergekühlte Kammerhaube, in die sie eingepaßt ist, geführt und ist durch die Strahlenblende (m) gegen Verdrehung gesichert. An der für ihre Verschiebung notwendigen Aussparung (n) trägt die Kassette zwei Riegel, die den Film (o) und das auf der Außenseite mit Aluminium bespritzte Abdeckblatt gegen die Innenwandung der Kassette pressen.

Dieser Abschirmung und Kühlung des Filmes war es zuzuschreiben, daß trotz der höchsten hier verwendeten Aufnahmetemperatur von 735° C der Film nicht in Mitleidenschaft gezogen werden konnte.

c) Ofen und Präparatträger.

Das von den zylindrischen Ofenhälften (p_1 und p_2) symmetrisch umgebene Präparat ruht auf einem Präparathalter aus Porzellan (q), der in der Grundplatte konisch gelagert ist und durch Vermittlung von Zahnrädern in langsame Rotation versetzt werden kann. Für den allseitig ungehinderten Durchtritt der Röntgenstrahlen bleibt zwischen den beiden Ofenhälften ein Spalt von ungefähr 5 mm Breite. Der Ofenkörper selbst wird gebildet aus Rohren von keramischer Masse, in welche die Widerstandswicklungen aus Chrom-Nickeldraht eingebettet sind. Auf den oberen Ofenteil (p_1) ist eine beiderseitig geschliffene Quarzplatte (r) aufgekittet, sodaß das Präparat während der Aufnahme durch das Fenster (s) in der Kammerhaube beobachtet werden kann. Außerdem sind die beiden Ofenkappen von

Eisenzylindern (t_1 und t_2) umfangen, die je eine Lasche (u_1 und u_2) tragen für die Befestigung des Ofens an dem Galgen (v) der Kammer. Diese metallische Verbindung dient gleichzeitig als die eine Stromzuführung (w), die also über die Kammer selbst geht, während die andere über den gegen die Grundplatte isolierten Kupferbolzen (y) geleitet wird.

d) Temperaturbestimmung.

Die langen Betriebszeiten des Ofens, besonders die korrodierende Wirkung der bei hohen Temperaturen verdampfenden Alkalihalogenide, zogen es nach sich, daß der Widerstand des Heizdrahtes sich langsam änderte. Zur Vermeidung einer dadurch entstehenden systematisch gefälschten Temperaturangabe wurde der Ofen von Zeit zu Zeit geeicht (Tab. 1 und 2). Dabei saß die Lötstelle des Pt-PtRh-Thermoelementes (z) — unter 300° C Ni-NiCr — in der Mitte der Fläche, die während der Aufnahmen von dem primären Röntgenstrahl getroffen wurde. Zur Temperaturkontrolle während der Belichtungen selbst wurde das Thermoelement, um störende Interferenzen auf dem Film zu vermeiden, in eine feste Stellung hinter den Kristall gebracht. Durch Vergleich der Temperaturanzeige der Lötstelle in dieser Lage während des Ablaufs der unmittelbar vor und nach den Ofeneichungen durchgeführten Aufnahmereihen mit der

Tabelle 1

3. Meß-Bereich (des Amperemeters)	Ofen-Eichung nach				Lötstelle auf dem Kristall
	1. 0 Betriebsstunden	2. ~ 420 Betriebsstunden	3. ~ 570 Betriebsstunden	4. ~ 600 Betriebsstunden	
Amp.	°C	°C	°C	°C	
10,5	725	—	—		
9,9	681	695	—		
9,6	—	—	683		Pt — PtRh = Thermoelement
9,0	619	633	639		
8,1	555	570	577		
7,2	489	508	513		
6,3	427	443	449		
5,4	364	379	385		
4,8	320	331	337		
4,2	—	—	290		
4,8	321	331	338		Ni — NiCr = Thermoelement
4,2	279	286	290		
3,6	231	234	243		
3,0	175	180	183		

Tabelle 2

1. Meß-Bereich (des Amperemeters)	Ofen-Eichung nach				
	1. 0 Betriebsstunden	2. ~ 420 Betriebsstunden	3. ~ 570 Betriebsstunden	4. ~ 600 Betriebsstunden	
Amp.	°C	°C	°C →	← °C	
3,5	179	183	190		Ni—NiCr= Thermoelement
3,0	144	145	150		
2,5	113	113	116		
2,0	89	89	89		
1,5	67	67	67		

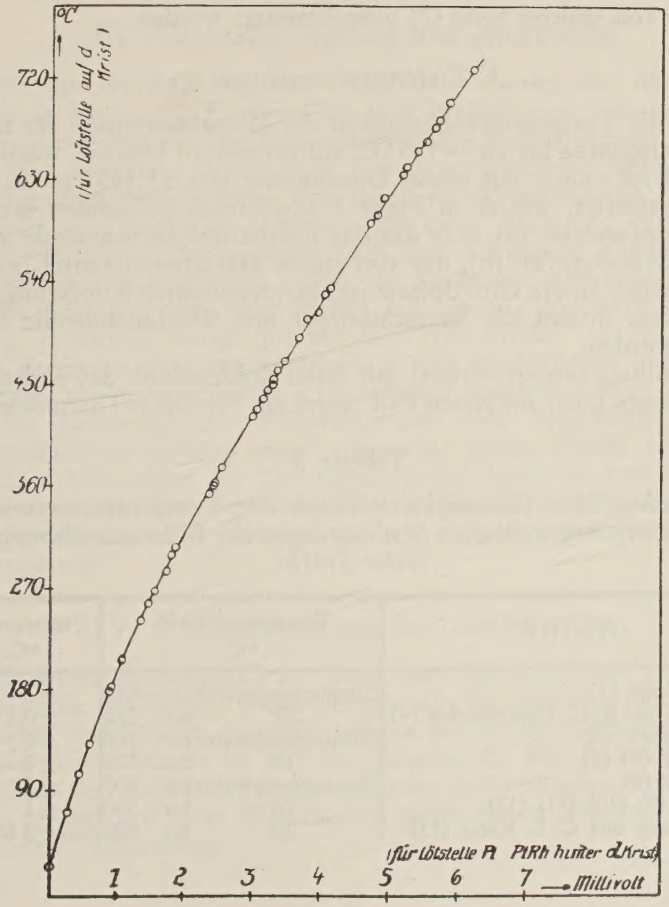

Fig. 2.

jeweils entsprechenden Eichkurve des Ofens erhielt man die in Figur 2 eingezeichneten Daten. Aus der durch diese Meßpunkte gelegten Kurve konnten dann für alle Aufnahmen die Temperaturangaben unter Berücksichtigung der von dem städtischen Netz bedingten Stromschwankungen mit einer Fehlergrenze von ± 5° C entnommen werden, ohne daß diese Werte durch die Widerstandsänderung des Heizdrahtes gefälscht waren

Stellt man die in der Literatur über röntgenographische Bestimmungen der thermischen Ausdehnung fester Stoffe von den verschiedenen Autoren angegebenen Genauigkeitsgrenzen der Temperaturmessung einander gegenüber (Tab. 3), so findet man, daß im allgemeinen mit einer ähnlichen Fehlergrenze der Temperaturbestimmung gearbeitet wird. A. Goetz und R.C. Hergenrother (4) geben allerdings ihre Temperaturen mit einer um eine Größenordnung höheren Genauigkeit an, aber die Resultate dieser beiden Autoren konnten von anderer Seite (7) nicht bestätigt werden.

3. Tieftemperatureinsatz.

Um die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten der reinen Alkalihalogenide bis zu —175° C aufnehmen zu können, wurde für eine Debyekammer mit einem Durchmesser von 11,495 cm ein Einsatz angefertigt, wie er in Figur 3 schematisch gezeichnet ist: Auf einer Kupferplatte (a) sitzt das das Kühlmittel aufnehmende zylindrische Messinggefäß (b), das von einem Hartgummimantel (c) umkleidet wird. In die Grundplatte ist ein verstellbarer Kupferbügel (d) eingelassen, in den die Versuchskörper mit Weichmetallfolie eingebettet wurden.

Die Füllung erfolgte einmal mit fester Kohlensäure, das andere Mal mit flüssiger Luft. Im ersten Fall zeigte ein Ni-NiCr-Thermoelement

Tabelle 3

Angaben über Genauigkeitsgrenzen der Temperaturmessung bei röntgenographischen Bestimmungen der Wärmeausdehnung fester Stoffe.

Autor	Temperaturbereich °C	Fehlergrenze °C
W. M. Cohn (3)	Zimmertemperatur bis ~640	± 2
A. Goetz und R. C. Hergenrother (4)	20 bis 272	± 0,1
H. D. Megaw (5)	Zimmertemperatur bis 100	± 1
A. H. Jay (6) (7)	18 bis 730	± 2
A. H. Jay (8)	Zimmertemperatur bis 800	± 5
H. Saini (9) (10) (11) (12)	20 bis 300	± 1
C. A. Owen und C. L. Yates (13)	20 bis 600	von ± 3 bis ± 10

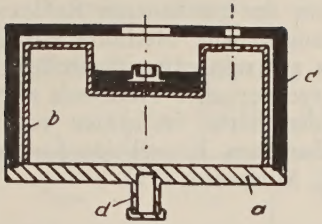

Fig. 3.
Schematische Skizze des Tieftemperatur-Einsatzes.

auf der Kristalloberfläche im Mittel —42° ± 3° C, im zweiten Fall —175° ± 3° C an. Zur Vermeidung von Hydratisierung wurden die LiCl- und KF-Präparate mit einer Gummihaut überzogen.

III. Präparatherstellung und -justierung.

Für die Durchführung der Meßreihen wurden die Alkalihalogenide in Form von Einkristallen und Preßkörpern untersucht. Als Ausgangsmaterial für die Kristallherstellung dienten reinste Reagenzien von de Haen, denen zum Teil Analysenscheine beilagen. Die Einkristallstäbchen wurden aus der Grundkristallschicht (14) von Schmelzflußeinkristallen gespalten, die unter Beachtung der von A. Edner ermittelten Bedingungen nach dem bekannten Ziehverfahren von Kyropoulos hergestellt waren. Bei denjenigen Alkalihalogeniden, wo die Züchtung von Einkristallen mit dieser Ziehapparatur wenig Erfolg versprach, wurde mit der von H.G. Müller (15) ausgearbeiteten Preßapparatur zur Herstellung von Preßkörpern geschritten, die dann auf den gewünschten Querschnitt abgelöst werden konnten.

Die Justierung der Präparate auf dem Präparatträger der Wärmekammer erfolgte unter einem für diesen Zweck horizontal gestellten Mikroskop. Als Befestigungsmittel diente der von W. Theile (16) entwickelte feuerbeständige Kitt, wobei die zum Anrühren notwendige Natronlauge jedesmal mit der zu untersuchenden Substanz gesättigt war.

IV. Filmausmessung und -auswertung.

Es wurde ausschließlich mit Agfa-Sino-Röntgenfilmen ohne Verstärkerfolie gearbeitet. Dabei stiegen die Expositionszeiten für die einzelnen Aufnahmen von den tiefsten bis zu den höchsten Temperaturen von $^1/_4$ Stunde bis auf $3^1/_2$ Stunden an. Die Ausmessung der Abstände der Außen- bzw. Innenkanten symmetrischer Interferenzlinien geschah auf einer Teilmaschine unter einem „binokularen prismatischen" Mikroskop.

Für die Korrektion der gemessenen Reflexionswinkel wurde die von F. Regler (17) angegebene Methode zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten auf rein experimentellem Wege zu Grunde gelegt. Ein theoretisch rechnerischer Nachweis aller Gesetzmäßigkeiten, die Regler so gefunden hatte, ist später von F. Lihl (18) gegeben worden. Zu einer ähnlichen Korrektionsformel kamen auch N.H. Kolkmeijer und A.L. Moesveld (19).

V. Versuchsergebnisse.

1. Gitterkonstanten von reinen Alkalihalogeniden bei Zimmertemperatur.

Von allen zu den Messungen herangezogenen reinen Alkalihalogeniden war es notwendig, eigene Bestimmungen der Gitterkonstanten bei Zimmertemperatur vorzunehmen, da die in der Literatur angegebenen Werte wegen ihrer beträchtlichen Abweichungen voneinander nicht als Bezugsgrößen verwendet werden konnten.

Zur Ausführung der Aufnahmen wurde ausschließlich mit Preßkörpern gearbeitet, die für die erste Meßreihe (Tab. 4 und 5) abgedreht und abgelöst waren auf einen Durchmesser von 0,200 cm. Die Spaltblende 1×3 mm stand bei diesen Aufnahmen mit ihrer Längsachse senkrecht zur Präparatachse, sodaß die Röntgenstrahlen das Präparat umspülten. Außerdem erhielten die stark hygroskopischen

Tabelle 4 (Fig. 4)

NaCl

$2\varrho = 0{,}200 \pm 0{,}004$ cm 18° C

hkl	Außenkanten $2s_{gem}$	ϑ_{gem}	ϑ_{ber}	$\Delta\vartheta$	$\Delta\vartheta_{ber}$	Δf
	cm					cm
002	$5{,}06_4 \pm 2$	16° 54,5′ ± 0,4′	15° 53,8′	60,7′	60,9′	± 0,004
022	$7{,}11_3 \pm 5$	23° 45,0′ ± 1,0′	22° 47,4′	57,6′	57,0′	± 0,012
222	$8{,}74_7 \pm 4$	29° 12,4′ ± 0,8′	28° 19,3′	53,1′	53,3′	± 0,014
004	$10{,}9_0 \pm 6$	34° 1,3′ ± 1,2′	33° 13,0′	48,3′	49,6′	± 0,028
024	$11{,}54_7 \pm 9$	38° 33,3′ ± 1,8′	37° 46,1′	47,2′	45,8′	± 0,069
224	$12{,}84_2 \pm 8$	42° 52,4′ ± 1,6′	42° 8,3′	44,1′	42,0′	± 0,183
044	$15{,}38_2 \pm 6$	51° 21,6′ ± 1,2′	50° 46,8′	34,8′	34,4′	± 0,046
244 } 006 }	$16{,}70_4 \pm 5$	55° 46,2′ ± 1,0′	55° 15,4′	30,8′	30,4′	± 0,023
026	$18{,}10_1 \pm 6$	60° 26,2′ ± 1,2′	60° 1,0′	25,2′	26,4′	± 0,020
226	$19{,}66_6 \pm 7$	65° 39,7′ ± 1,4′	65° 17,3′	22,4′	22,3′	± 0,018

Tabelle 5 (Fig. 4)

NaCl + Paraffinüberzug

$2\varrho = 0{,}200 \pm 0{,}004$ cm 18° C

hkl	Außenkanten $2s_{gem}$	ϑ_{gem}	ϑ_{ber}	$\Delta\vartheta$	$\Delta\vartheta_{ber}$
002	$5{,}06_4 \pm 3$	16° 54,5′	15° 53,8′	60,7′	60,9′
022	$7{,}10_8 \pm 4$	23° 44,0′	22° 47,4′	56,6′	57,0′
222	$8{,}74_7 \pm 4$	29° 12,3′	28° 19,3′	53,0′	53,3′
004	$10{,}19_5 \pm 4$	34° 2,4′	33° 13,0′	49,4′	49,6′
024	$11{,}54_6 \pm 6$	38° 33,0′	37° 46,1′	46,9′	45,8′
224	$12{,}83_8 \pm 7$	42° 51,9′	42° 8,3′	43,6′	42,0′
044	$15{,}37_7 \pm 8$	51° 20,5′	50° 46,8′	33,7′	34,4′
244 } 006 }	$16{,}71_4 \pm 9$	55° 48,4′	55° 15,4′	33,0′	30,4′
026	$18{,}11_8 \pm 8$	60° 29,6′	60° 1,0′	28,6′	26,4′
226	$19{,}67_3 \pm 8$	65° 41,2′	65° 17,3′	23,9,	22,3′

Salze KF und LiCl zum Schutz gegen Wasseraufnahme während der Belichtungszeit noch einen Überzug von Paraffin.

Diese verwendete Aufnahmeanordnung gestattete es nun, für die Berechnung der Gitterkonstanten sowohl den rein graphischen Weg der Auswertung von F. Regler zu benutzen, als auch die aus der Veröffentlichung von F. Lihl abgeleitete Korrektionsformel (Tab. 7) in Anwendung zu bringen. Da als Strahlenquelle eine abgeschmolzene Elektronenröhre mit eingebautem Nickelfilter diente, konnte die Beschaffenheit des Brennflecks nicht direkt erkannt werden. Wollte man aber auf die vorliegenden Aufnahmen beschränkt bleiben, so mußte, um für die in die Formel eingehende Länge der Brennlinie 2f einen der Anordnung entsprechenden Ausdruck einsetzen zu können, für beide Auswerteverfahren eine Bezugsnormale eingeführt werden.

a) Gitterkonstante des chemisch reinen NaCl $a_w = 5{,}626$ Å als Standardwert.

Als Eichsubstanz wurde chemisch reines NaCl gewählt mit einer Gitterkonstanten bei Zimmertemperatur von $a_w = 5{,}626$ Å. Für die Wahl dieses Standardwertes sprechen folgende Gründe:

Die Wellenlängenbestimmungen von M. Siegbahn (20) und ebenso die Gitterkonstanten anderer Kristalle sind im allgemeinen zurück-

geführt auf natürliche Steinsalzkristalle, deren Gitterkonstante $a_w =$ 5,628 Å angenommen ist. Um nun auch die Werte aus den Versuchsreihen dieser Arbeit auf den röntgenspektroskopischen Standardwert des Steinsalzes ($a_w = 5{,}628$ Å) zu beziehen, wurde mit V. M. Goldschmidt (21) die Gitterkonstante des chemisch reinen NaCl zu $a_w =$ 5,626 Å festgelegt.

Eine Bestätigung erfährt dieser Wert durch die zuverlässigen Dichtebestimmungen von J. Köhler (22) an chemisch reinen NaCl-Schmelzflußeinkristallen. Köhler findet die Dichte $\sigma_{15^0} = 2{,}1653$. Setzt man ferner die Masse eines Atoms vom Atomgewicht 1:

$$m_1 = (1{,}649 \pm 0{,}002) \cdot 10^{-24} \text{g} \quad (23),$$

das Atomgewicht von Na: $A_1 = 22{,}997$ } Landolt-Börnstein Phys.-
das Atomgewicht von Cl: $A_2 = 35{,}457$ } chem. Tab. III. Erg.-Bd. 1935

die Zahl der Atome pro Gitterzelle: $n = 8$,

so folgt

$$a = \sqrt[3]{\frac{n \cdot \frac{A_1 + A_2}{2} \cdot m_1}{\sigma}} = 5{,}62_{58}\ \text{Å} \qquad (\alpha)$$

Dasselbe Ergebnis für die Gitterkonstante von chemisch reinem NaCl fanden auch kürzlich M. Straumanis und O. Mollis (24) aus Röntgenmessungen.

b) Gang der Auswertung.

Der Gang der Auswertung soll an Tabelle 4 aufgezeigt werden. Die mit (hkl) bezeichnete Spalte gibt die Millerschen Indizes der reflektierenden Netzebenen an. In der nächsten Spalte stehen die Distanzen $2s_{gem}$ der entsprechenden Interferenzen mit ihren Fehlergrenzen, die bei dieser wie bei allen anderen Aufnahmen aus viermaligem Durchmessen der Filme ermittelt wurden. Aus diesen Werten errechnen sich dann bei einem Filmdurchmesser $2r = 8{,}58$ cm mit der Beziehung

$$\text{arc } 2\,\vartheta_{gem} = \frac{2s_{gem}}{2r} \qquad (\beta)$$

die Reflektionswinkel ϑ_{gem}. Da für das kubische System bekanntlich

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \qquad (\gamma)$$

gilt, enthält die folgende Spalte die aus dieser Gleichung unter Berücksichtigung der zugrunde gelegten Gitterkonstanten von chemisch

reinem NaCl $a_w = 5{,}626$ Å berechneten wahren Glanzwinkel ϑ_{ber}. Schreibt man ferner für den Unterschied

$$\vartheta_{gem} - \vartheta_{ber} = \triangle\vartheta \qquad (\delta)$$

so gibt also dieses $\triangle\vartheta$ den Wert an, den man von dem experimentell gefundenen ϑ_{gem} subtrahieren muß, um den wahren Glanzwinkel zu erhalten.

c) Anwendung der Korrektionsformel (Tab .7)

Um nun die für die Außenkanten der Debye-Scherrer-Linien abgeleitete Korrektionsformel benutzen zu können, ist die Kenntnis der in diese Gleichung eingehenden Schrumpfung des Filmes notwendig. Durch Messen des Abstandes zweier in einen Film kopierten Marken konnte die den Entwicklungsbedingungen entsprechende Schrumpfung des verwendeten Filmmaterials mit etwa 0,6‰ bestimmt werden (Tab. 6). Weiterhin folgt, daß mit derselben Genauigkeit, mit der die ϑ_{gem} (Tab. 4) ermittelt wurden, auch die $\triangle\vartheta$ behaftet sind, und ihre Wiedergabe mit den angegebenen Fehlergrenzen durch die verwendete Korrektionsformel ist nur möglich, wenn $f = 0{,}115$ cm bis auf einen Betrag $\triangle f$ unbestimmt bleibt, wie er in der letzten Spalte von Tabelle 4 aufgeführt ist.

Tabelle 6

Schrumpfung des Films.

Abstand der auf den Film kopierten Marken:

19,800 ± 0,005 cm

Abstand der Marken auf dem entwickelten Film.	Schrumpfungswert	
1. Messung: 19,789 cm	0,55 ‰	
2. Messung: 19,795 cm	0,25 ‰	~ 0,6 ‰
3. Messung: 19,787 cm	0,66 ‰	
4. Messung: 19,781 cm	0,96 ‰	

Tabelle 7

Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten.

I. Korrektionsformel für die aus der Ausmessung der Außenkanten ermittelten Reflexionswinkel:

$$\triangle\vartheta_{ber}=\frac{1}{2}\left\{\cdot\frac{\varrho}{r}\cdot\sqrt{1+2\frac{r}{d}\cos 2\vartheta_{gem}+\frac{r^2}{d^2}}+\frac{f\cdot\cos 2\vartheta_{gem}}{d}-k\cdot\operatorname{arc} 2\vartheta_{gem}\right\}$$

ϑ_{gem} gemessener Reflexionswinkel
2ϱ Präparatdurchmesser
$2r$ Durchmessser des Filmzylinders
d senkrechter Abstand der Präparatmitte vom Brennfleck
$2f$ Länge der wirksamen Brennlinie
k Schrumpfungskoeffizient des Films

Aufnahmedaten:

Präparatdurchmesser	0,200 ± 0,004 cm
Innerer Durchmesser der Filmkassette:	8,605 ± 0,006 cm
Stärke des Films	0,025 cm
Schrumpfung des Films	0,6‰
Abstand Präparatmitte-Brennfleck	14,7 ± 0,1 cm
Länge der halben Brennlinie	0,115 cm ± 20%
$\lambda_{Cu K\alpha_1}$	1,537 Å
$\lambda_{Cu K\alpha_2}$	1,541 Å

II. Korrektur der gemessenen Reflexionswinkel mit Hilfe der auf rein experimentellem Wege gefundenen $\triangle\vartheta$:

$$\vartheta_{korr}=\vartheta_{gem}-\triangle\vartheta$$

Da nun für ϑ_{gem} in der Umgebung von 45° die Werte für $\cos 2\vartheta_{gem}$ nahe der Null liegen, werden dort die $\triangle f$ unverhältnismäßig groß, und man beschränkt sich für die Bestimmung der halben Brennlinienlänge praktisch auf die ersten und letzten drei der in diese Spalte eingetragenen Werte, die dann f mit einer Genauigkeit von ± 20% liefern. Beachtet man ferner die in Tabelle 7 angegebenen Aufnahmedaten, setzt also für die Länge der halben Brennlinie $f=0{,}115$ cm, so erhält man aus der dort aufgestellten Korrekturformel die in der vorletzten Spalte von Tabelle 4 aufgeführten $\triangle\vartheta_{ber}$.

Die Abhängigkeit der Korrekturen $\triangle\vartheta_{ber}$ von den gemessenen Reflektionswinkeln ist in Figur 4 graphisch dargestellt (ausgezogene Kurve), und die rein experimentellen Werte $\triangle\vartheta$ sind darin besonders eingezeichnet. Sowohl aus den in Tabelle 4 nebeneinander stehenden Spalten als auch aus der Figur 4 ist zu ersehen, daß die berechneten Werte mit den ermittelten innerhalb der Meßgenauigkeit zufrieden-

stellend übereinstimmen. Außerdem war ein durch Röntgenstrahlen nachweisbarer Einfluß eines Paraffinüberzuges nicht festzustellen (Tab. 4 und 5).

Da für die Untersuchungen der übrigen Salze (Tab. 8) die Aufnahmedaten unverändert blieben, konnte die so bestätigte Korrekturformel der Außenkanten, die unabhängig von der Absorption der Röntgenstrahlen im Präparat Gültigkeit besitzt, ebenfalls zur Auswertung dieser Aufnahmen herangezogen werden. Die sich so ergebenden $\triangle\vartheta_{ber}$, abgezogen von den ϑ_{gem}, lieferten dann die korrigierten Reflektionswinkel ϑ_{korr}, die, eingesetzt in Gleichung γ zu den Werten der Gitterkonstanten a_w führten. Nimmt man nun diese erhaltenen Mittelwerte der Gitterkonstanten als richtig an und berechnet für sie die wahren Glanzwinkel ϑ_{ber}, so erhält man an den ϑ_{gem} anzubringende Korrekturen, wie sie in Figur 5 eingezeichnet sind, und sieht, daß sich diese Werte der aus der Korrektionsformel errechneten Kurve anschmiegen.

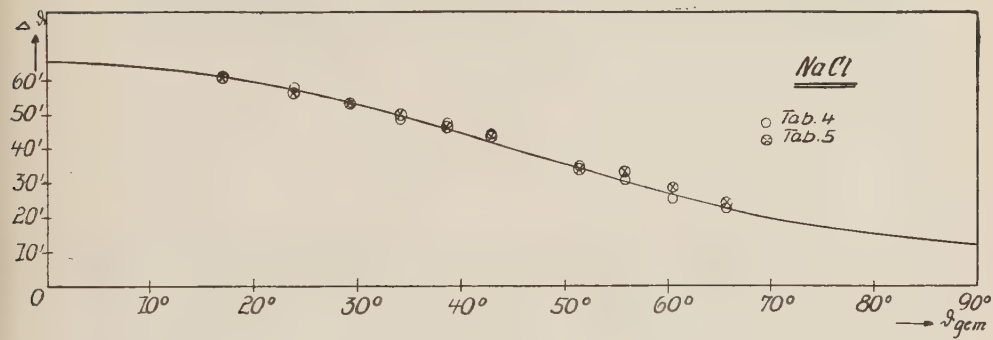

Fig. 4.

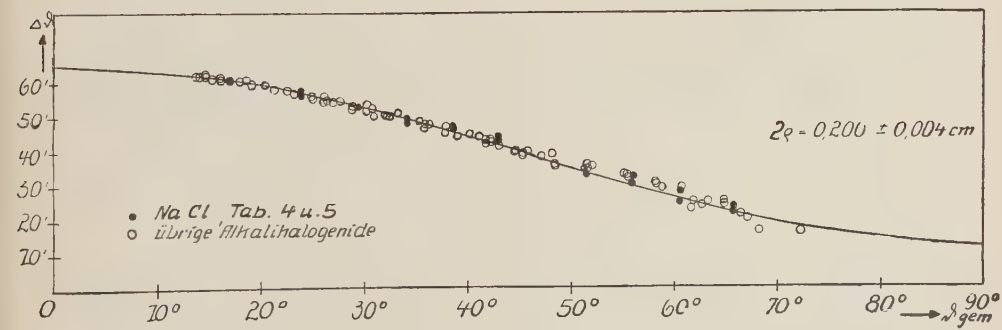

Fig. 5.

d) Korrektur auf rein graphischem Wege.

Zur Verminderung der Grundschwärzung, die die Ausmessung der Interferenzen, besonders die höherer Ordnung, ungünstig beeinträchtigte, erwies es sich als vorteilhaft, die Spaltblende mit ihrer Längsachse parallel zur Präparatachse zu stellen, sodaß die Röntgenstrahlen das Präparat nicht mehr umspülten. Die Verschleierung der Filme konnte so bedeutend verringert werden. Mit der vertikal gestellten Spaltblende und mit zwei verschiedenen Präparatdurchmessern wurden nun die Gitterkonstantenbestimmungen der reinen Alkalihalogenide wiederholt. Durch Steinsalzaufnahmen konnten wieder die Eichkurven (Fig. 6 und 7) für die beiden Durchmesser festgelegt und aus diesen ausgleichenden Kurvenzügen dann für die ϑ_{gem} die zur Bestimmung der ϑ_{korr} notwendigen $\triangle\vartheta$ abgelesen werden. Die Anwendung der Regler'schen Auswertungsmethode führte auch in diesem Fall zu Gitterkonstanten, die mit den vorher berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Auf die gleiche Art wie in Figur 5 sind ebenfalls in Figur 6 und 7 die den ermittelten Gitterkonstanten zuzuordnenden Korrekturen eingetragen.

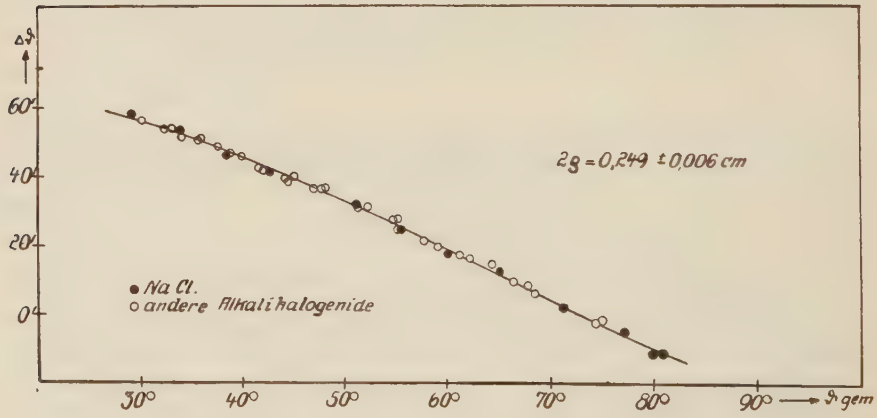

Fig. 6.

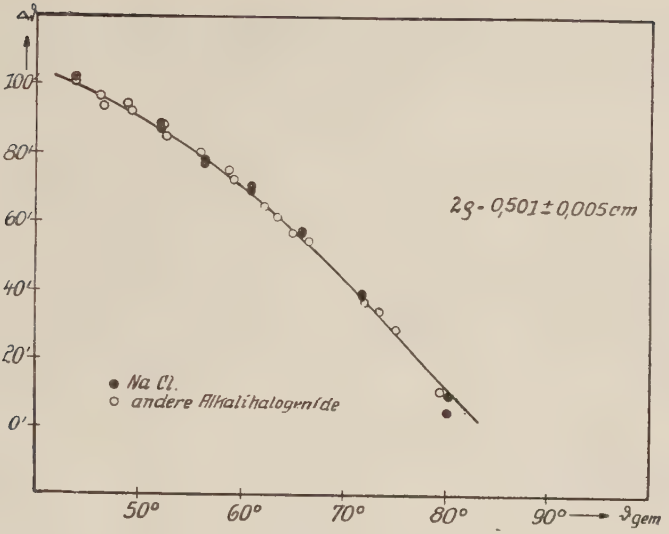

Fig. 7.

e) Allgemeines zur Auswertung.

Bei den beschriebenen und bei allen anderen Aufnahmen, auch bei höheren Temperaturen, weisen die erhaltenen Werte der Gitterkonstanten keinen systematischen Gang mit zunehmender Interferenzordnung auf. Ob für die Anfertigung der Aufnahmen Einkristalle oder Preßkörper zur Verfügung standen, ob die Reihenfolge der Belichtungen mit steigender oder fallender Temperatur stattfand, ob Innen- oder Außenkanten vermessen wurden: immer schwankten die Gitterkonstanten, durch Meßfehler bedingt, um Mittelwerte, die für die einzelnen Aufnahmen mit einem mittleren Fehler von ± 0,002 Å angegeben werden konnten. Sämtliche folgenden Aufnahmen sind mit der letzten Aufnahmeanordnung durchgeführt und nach der Reglerschen Eichungsmethode ausgewertet worden. Die Aufstellung der für die verschiedensten Präparatdimensionen notwendigen Eichkurven erfolgte unter Bezugnahme auf die aus eigenen Messungen bei Zimmertemperatur ermittelten Gitterkonstanten.

In Tabelle 8 ist eine Gegenüberstellung der eigenen Werte mit den Röntgenmessungen anderer Autoren gegeben. Dabei ist zu ersehen, daß die Werte von W.P. Davey (25) zum Teil sehr erheblich von den neubestimmten Gitterkonstanten abweichen, während die Angaben von R.J. Havighurst (27), der bereits die Abweichungen seiner Werte

von den Daveyschen durch Verunreinigungen in Daveys Substanzen erklären konnte, eine gute Übereinstimmung zeigen.

Tabelle 8

Röntgenographische Werte der Gitterkonstanten in Å von einigen Alkalihalogeniden (Zimmertemperatur).

Salz	W. P. Davey 1923 (25)	H. Ott 1926 (26)	Havighurst 1926 (27)	andere Autoren (ZS. f. Krist. Strukt. Ber. 1931)	eigene Messungen
LiCl	$5{,}13_2 \pm 6$	$5{,}14_3 \pm 6$	—	5,10 G. Bruni, A. Ferrari 1925	$5{,}12_7 \pm 2$
NaCl	5,628*)	5,628*)	5,628*)	—	5,626*)
NaBr	$5{,}93_6 \pm 6$	$5{,}96_2 \pm 2$	—	—	$5{,}95_4 \pm 2$
KF	$5{,}32_8 \pm 6$	—	—	5,33 — 5,36 $5{,}33_3 \pm 4$ Oftedal 1929 (28)	$5{,}33_3 \pm 2$
KCl	$6{,}27_6 \pm 6$	$6{,}27_7 \pm 2$	$6{,}28_0 \pm 3$	6,272 E. Wagner 1917 $6{,}29_0 \pm 7$ L. Vegard 1921	$6{,}27_7 \pm 2$
KBr	$6{,}57_0 \pm 6$	$6{,}58_6 \pm 2$	$6{,}57_8 \pm 3$	$6{,}59_7 \pm 7$ L. Vegard 1921 $6{,}581 \pm 3$ A. Erdal 1927	$6{,}58_1 \pm 2$
KJ	$7{,}05_0 \pm 8$	—	$7{,}05_2 \pm 3$	7,064 Duane Clark 1922 7,040 v. Olshausen 1925	$7{,}05_0 \pm 3$
RbCl	$6{,}53_4 \pm 6$	$6{,}53_5 \pm 2$	$6{,}57_1 \pm 4$	6,577 v. Olshausen 1925 6,535 — 6,54	$6{,}57_3 \pm 2$

*) Standardwert.

Prüft man nun durch Vergleich mit Dichtebestimmungen die röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten nach, so findet man mit Gleichung α (S. 12) unter Berücksichtigung der dort aufgeführten Daten, daß die nach der Schwebemethode gefundenen Dichten Gitterkonstanten liefern (Tab. 9), die sich am besten mit den eigenen Röntgenwerten vergleichen lassen, während die Pyknometermethode zu Dichten führt, aus denen Gitterdimensionen hergeleitet werden, die alle die angegebenen Röntgenmittelwerte mehr oder weniger übersteigen. Dies ist auch gleichbedeutend mit dem Befund von P. Wulff und A. Heigl (31), daß bei der Pyknometermethode die Dichtewerte zu klein ausfallen können. In die Tabelle 9 aufgenommen sind in die entsprechende Spalte nur die Werte von G.P. Baxter und C.C. Wallace (29) (30); denn F. A. Henglein, der später die Dichtebestimmungen an den Alkalihalogeniden gasvolumetrisch wiederholte, be-

Tabelle 9

Berechnung der Gitterkonstanten (a_w) von Alkalihalogeniden aus Dichtebestimmungen (σ) bei Zimmertemperatur.

Salz	Pyknometermethode Baxter u. Wallace (29) (30)		Schwebemethode		eigene Röntgenwerte
	$\sigma \rightarrow$	a_w (Å)	$\sigma \rightarrow$	a_w (Å)	Å
LiCl	$\sigma_{25^0} = 2{,}068$	5,133	—	—	$5{,}12_7 \pm 2$
NaCl	$\sigma_{25^0} = 2{,}161$	5,630	$\sigma_{15^0} = 2{,}165_3$ Köhler (22)	$5{,}625_8$	5,626 *)
NaBr	$\sigma_{25^0} = 3{,}203$	5,962	—	—	$5{,}95_4 \pm 2$
KF	—	—	($\sigma_{22^0} = 2{,}490$ Spangenberg $\sigma = 2{,}505_1$ Wulff u. Heigl (31)	5,359) $5{,}348_1$	$5{,}33_3 \pm 2$
KCl	$\sigma_{25^0} = 1{,}987$	6,278	$\sigma_{15^0} = 1{,}990_1$ Köhler	$6{,}275_3$	$6{,}27_7 \pm 2$
KBr	$\sigma_{25^0} = 2{,}749$	6,585	$\sigma_{15^0} = 2\ 746_0$ Köhler $\sigma_{23^0} = 2{,}750$ Spangenberg (32)	$6{,}587_5$ 6,584	$6{,}58_1 \pm 2$
KJ	$\sigma_{25^0} = 3{,}123$	7,052	$\sigma_{23^0} = 3{,}129$ Spangenberg	7,047	$7{,}05_0 \pm 3$
RbCl	$\sigma_{25^0} = 2{,}798$	6,581	$\sigma = 2{,}806$ Sprockhoff (31) $\sigma = 2{,}803$ Spangenberg $\sigma = 2{,}803_1$ Wulff u. Heigl	6,575 6,577	$6{,}57_3 \pm 2$

*) Standardwert.

stätigte (33) die Messungen von Baxter und Wallace und legte ihnen im allgemeinen ein größeres Gewicht bei als den eigenen (34). Für NaCl und KCl sind von den nach der Schwebemethode gefundenen Dichten nur die Werte von Köhler (22) eingesetzt, die er auf Grund seiner Messungen und seines Literaturstudiums als die vermutlich genauesten angibt. Die große Diskrepanz, die bei KF auftritt, findet ihre Erklärung bei den Autoren selbst; denn nach K. Spangenbergs (32) Ansicht ist seine mitgeteilte Dichte infolge Bildung doppelbrechender Produkte in der Schwebeflüssigkeit zu niedrig, und Wulff und Heigl (31) scheint es auf Grund von Röntgenmessungen an demselben Präparat nicht ausgeschlossen zu sein, daß an dem sehr hygroskopischen und reaktionsfähigen KF sich oberflächlich eine leichtere Schicht gebildet haben könnte.

2. *Untersuchungen an Mischkristallen.*

a) Einbau von KCl, $SrCl_2$ und AgCl in NaCl.

Durch Untersuchungen an Steinsalz gelang auf spektroskopischem Wege der Nachweis drei verschiedener Typen des Fremdstoffeinbaues in Salzkristalle (1):

1. Rein mischkristallartiger Einbau für KCl,
2. rein adsorptiver Einbau für $SrCl_2$,
3. gleichzeitig adsorptiver und mischkristallartiger Einbau für AgCl.

Auf röntgenographischem Wege wurde nun versucht, eine Stützung dieser Aussagen zu erhalten (Tab. 10, Fig. 8).

Tabelle 10 (Fig. 8)

NaCl + Fremdstoffzusatz.

Schmelzflußzusatz zu NaCl (Mol %)		Dichte (15° C) (Grundkrist.-Schicht)	Fremdstoff-einbau (Mol %)	Gitterkonstante (Å)	
				Vegardsches Gesetz	Röntgen-Aufnahmen
KCl	0	$2{,}165_4$	0	5,626	5,626 *)
	0,5	$2{,}164_6$	$0{,}4_0$	$5{,}628_6$	$5{,}628 \pm 0{,}001$
	1,0	$2{,}164_0$	$0{,}7_4$	$5{,}630_8$	$5{,}630 \pm 0{,}001$
	1,5	$2{,}163_4$	$1{,}0_8$	$5{,}633_0$	$5{,}633 \pm 0{,}002$
	2,0	$2{,}163_0$	$1{,}3_1$	$5{,}634_5$	$5{,}635 \pm 0{,}002$
	entmischter Kristall	—	1,53 **)	—	$5{,}636 \pm 0{,}001$
AgCl	5,0	—	5,0	$5{,}621_7$	$5{,}622 \pm 0{,}001$
	10,0	—	10,0	$5{,}617_4$	$5{,}617 \pm 0{,}002$
$SrCl_2$	0,045	—	nicht bestimmt	—	$5{,}626 \pm 0{,}002$

*) Standardwert.
**) Aus Röntgen-Aufnahmen (Vegardsches Gesetz).

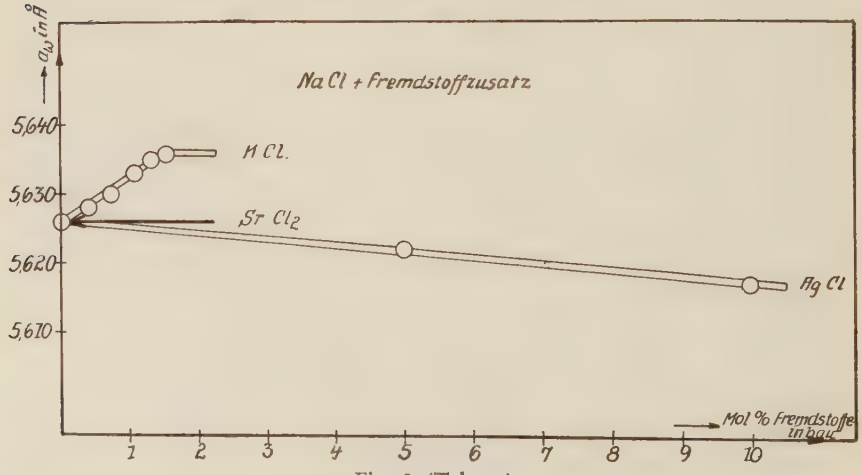

Fig. 8 (Tab. 10)

Zu 1. Um für die aus dem Schmelzfuß mit KCl-Zusatz gezogenen optisch klaren NaCl-Einkristalle die Konzentration der eingebauten Fremdstoffmenge zu bestimmen, wurden Dichtebestimmungen nach der von Köhler vervollkommneten Schwebemethode von Wulff und Heigl (22) (31) durchgeführt. Unter Anwendung der Mischungsregel ergab sich die den Dichten zugehörige Konzentration des eingelagerten Fremdstoffzusatzes. Mittels dieser Werte und der früher gefundenen Gitterkonstanten zeigte sich dann eine gute Erfüllung des für mischkristallbildende Stoffsysteme aufgestellten Vegardschen Gesetzes. Aus Röntgenaufnahmen, für die die Einkristalle zu Preßkörpern umgewandelt waren, konnte dann ebenfalls gefolgert werden, daß mit wachsender Fremdstoffeinlagerung eine Aufweitung des NaCl-Gitters verbunden ist. Bei Zimmertemperatur errechnet sich so aus diesen Aufnahmen mit Hilfe der Vegardschen Regel für den rein mischkristallartigen Einbau eine Grenzkonzentration von $1{,}5_3$ Mol% KCl (Fig. 8); denn eine Untersuchung von Kristallmaterial, das bereits eine makroskopisch deutlich sichtbare Entmischung zeigte, ergab keinen weiteren Anstieg der Gitterkonstanten mehr.

Zu 2. Da oberhalb eines Schmelzflußzusatzes von 0,045 Mol% $SrCl_2$ auch ähnliche Entmischungserscheinungen auftraten, blieben die Untersuchungen auf diese Grenzkonzentration beschränkt. Dabei ergab es sich, daß, wie erwartet, röntgenmäßig keine Änderung der Linienlage im Vergleich zu chemisch reinem NaCl aufzufinden war.

Zu 3. Für die Untersuchungen von Steinsalz mit 5 und 10 Mol% AgCl wurde die gesamte einheitliche Schmelzmasse zur Herstellung der Preßkörper verwendet, und die Auswertung der Aufnahmen lieferte für die untersuchten Konzentrationen eine Bestätigung der von anderer Seite gefolgerten Mischbarkeit des Salzpaares NaCl-AgCl; denn die gemessenen Gitterkonstanten stimmten mit den aus dem Vegardschen Gesetz errechneten gut überein.. Die sehr geringe Konzentration der adsorptiv in das Kristallgitter eingelagerten AgCl-Mengen, nachgewiesen durch Absorptionsmessungen, ist für diese Röntgenmessungen ohne Bedeutung.

b) Das Mischkristallsystem NaCl-KCl mit 50 Mol % NaCl und 50 Mol % KCl.

Das Verhalten von Mischkristallen aus NaCl und KCl, nach ihrer Bildung aus dem Schmelzfluß bei der Abkühlung zu zerfallen, ist nach mehreren Methoden von verschiedenen Autoren untersucht worden. Man findet übereinstimmend, daß das Maximum der Entmischungskurve bei etwa 65 Mol% NaCl liegt, und daß unterhalb der kritischen Entmischungstemperatur sich eine breite Mischungslücke öffnet, die Mischfähigkeit also nach beiden Seiten rasch abnimmt.

Aber im Verlauf der Entmischungskurve treten Abweichungen auf, und diese ließen den Gedanken aufkommen, daß es möglich sein muß, den bei der Abkühlung festgestellten Zerfall des homogenen Mischkristalls in die zwei verschiedenen von der Temperatur abhängigen Sättigungskonzentrationen sicher im Röntgenbild verfolgen zu können. Um vergleichbare Intensitätsverhältnisse zu haben, war das oben angegebene Konzentrationsverhältnis gewählt worden.

Die aus der Schmelze kristallisierte Mischkristallmasse wurde abgeschreckt und für die Röntgenuntersuchungen zu Preßkörpern umgeformt. Vor Beginn der Aufnahmen wurden die Präparate bei etwa 580° C in der Wärmekammer 42 Stunden getempert, und die unmittelbar darauffolgenden Aufnahmen zeigten die Interferenzen eines einheitlichen Kristallgitters, die sich in der Umgebung von 457° C in zwei Liniensysteme aufspalteten. (Tab. 11, Fig. 9).

Vergleicht man die für das vorliegende Konzentrationsverhältnis so gefundene Temperatur der Entmischung mit den Literaturangaben, so finden N.S. Kurnakow und S.F. Zemczuznyj (36) die Umwandlung der festen Lösung bei 395° C, während aus der Entmischungskurve von R. Nacken (35) zu entnehmen ist, daß die entsprechende Grenze zwischen den Gebieten des homogenen und heterogenen Systems bei ungefähr 480° C liegt.

Nach langsamer Abkühlung auf Zimmertemperatur war aus den Aufnahmen und aus dem Diagramm (Fig. 9) zu ersehen, daß der Entmischungsvorgang träge erfolgt, und daß der Fortschritt der Entmischung und die Erreichung des Endzustandes durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft wesentlich gefördert wird. Dieser durch die Anwesenheit von Wasserdampf hervorgerufene Einfluß auf den Fortgang der Entmischung ist bereits von G. Tammann und A. Ruppelt (37) nachgewiesen worden.

Der noch in die graphische Darstellung eingezeichnete Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Gitterdimensionen der reinen Komponenten besagt, daß für die beiden Mischkristallzweige der Anstieg der Gitterkonstanten mit zunehmender Temperatur nicht der Ausdehnung eines der noch untersuchten einheitlichen Kristallgitter entspricht. Oberhalb der Entmischungstemperatur aber fügt sich die Wärmeausdehnung des homogenen Mischkristalls gut zwischen die der reinen Stoffe.

Für die NaCl-reiche Seite hatte sich die obere Grenze für den mischkristallartigen Einbau bei Zimmertemperatur mit $1{,}5_3$ Mol% KCl ergeben. Unter Anwendung des Vegardschen Gesetzes folgte aus der Auswertung dieser Aufnahmen für die KCl-reiche Seite eine entsprechende Konzentration von $0{,}6_8$ Mol% NaCl. Einen ähnlichen Unterschied der beiderseitigen Grenzkonzentrationen fand W.Eitel (38) durch die ultramikroskopische Beobachtung von Entmischungsnebeln.

Tabelle 11 (Fig. 9)

		°C	a_w in Å		Aufnahmen	Bemerkungen
			NaCl-reich	KCl-reich		
		598°	6,165 ± 0,003			
		595°	6,159 ± 0,003			
		555°	6,149 ± 0,004			
		512°	6,133 ± 0,005			
		468°	6,122 ± 0,001			} unsicher, da nur aus 2 Interferenzen
		463°	6,104 ± 0,002			}
		455°	6,112 ± 0,004			
		458°	5,878 ± 0,003	6,186 ± 0,002		
		450°	5,866 ± 0,002	6,199 ± 0,003		
		445°	5,864 ± 0,004	6,208 ± 0,008		
		444°	5,853 ± 0,003	6,213 ± 0,003		
	NaCl	437°	5,840 ± 0,004	6,223 ± 0,003		
50 Mol %		423°	5,842 ± 0,002	6,240 ± 0,005		
		402°	5,817 ± 0,002	6,259 ± 0,003		
	KCl	382°	5,799 ± 0,003	6,276 ± 0,003		
		357°	5,781 ± 0,004	6,290 ± 0,003	50 g	
		345°	5,767 ± 0,001	6,290 ± 0,003		
		257°	5,738 ± 0,001	6,276 ± 0,003		
		243°	5,746 ± 0,005	6,280 ± 0,005	51 h	
		128°	5,701 ± 0,001	6,240 ± 0,002	49 h	
			5,696 ± 0,003	6,233 ± 0,004		$1^1/_2$ Std. nach Aufn. 51 h (luftdicht abgeschlossen)
			5,669 ± 0,001	6,205 ± 0,002		4 Std. nach Aufn. 49 h (luftdicht abgeschlossen)
			5,689 ± 0,003	6,195 ± 0,007	50 h	1 Std. nach Aufn. 50 g (luftdicht abgeschlossen)
		18°	5,672 ± 0,003	6,262 ± 0,003	50 i	22 Std. luftd. abgeschlossen nach Aufn. 50 h
			5,668 ± 0,003	6,262 ± 0,003	50 j	22 Std. an Zimmerluft nach Aufn. 50 i
			5,633 ± 0,005	6,273 ± 0,003		nach Aufn. 50 j Preßkörper befeuchtet
			5,636*)	6,269 ± 0,002		} Ausgangspreßkörper (abgelöst)
			5,636*)	6,270 ± 0,004		}
			5,636*)	6,272 ± 0,002		}

*) Bezugswert.

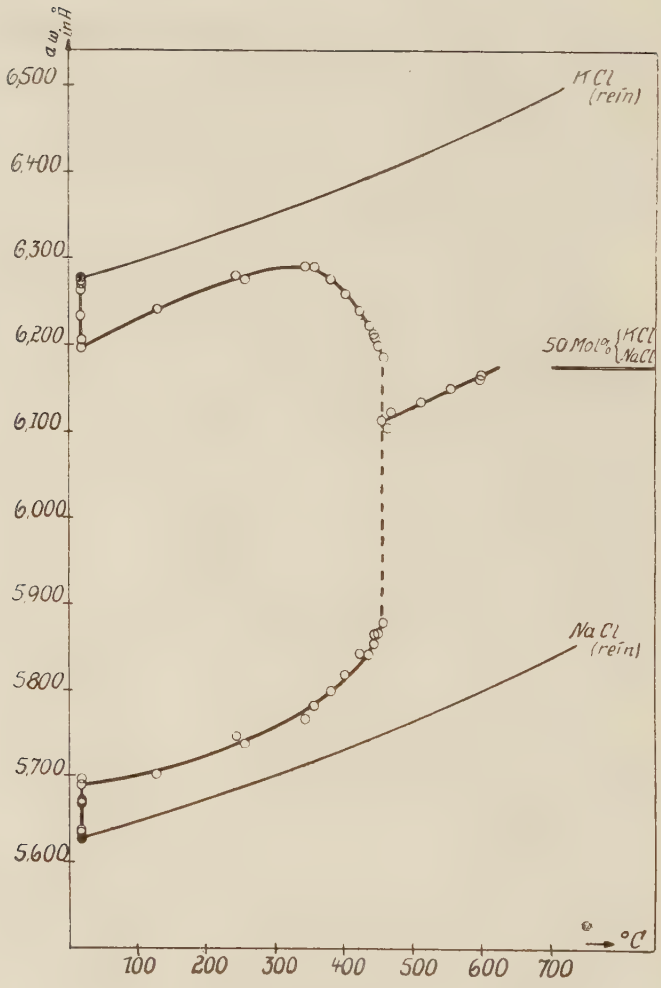
a.w. in Å
6,500
6,400
6,300
6,200
6,100
6,000
5,900
5,800
5,700
5,600
KCl (rein)
50 Mol% {KCl NaCl
NaCl (rein)
100
200
300
400
500
600
700
°C

Fig. 9.

3. Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von reinen Alkalihalogeniden.

Da die reinen Komponenten in der zuvor betrachteten Mischkristallreihe NaCl-KCl bei Zimmertemperatur einen bedeutenden Unterschied ihrer Gitterdimensionen aufweisen, war es denkbar, daß die Schließung der Mischungslücke mit einer Abnahme der Verschiedenheit der Gitterkonstanten der reinen Salze bei höheren Temperaturen verknüpft ist. Die an den reinen Alkalihalogeniden daraufhin vorgenommene Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Gitterabstände ließ jedoch keine Annäherung der Gitterkonstanten mit steigenden Temperaturen erkennen (Tab. 12 u. 13, Fig. 10 u. 11, besonders Figur 9).

Tabelle 12 (Fig. 10)

	°C	a_w in Å	○ Einkr. □ Preßk.
Na Cl	—175°	5,581 ± 0,002	○
	— 42°	5,611 ± 0,001	○
	18°	5,626 *)	○ □
	72°	5,640 ± 0,001	○
	132°	5,655 ± 0,001	○
	176°	5,666 ± 0,001	□
	180°	5,665 ± 0,001	○
	207°	5,673 ± 0,001	○
	257°	5,690 ± 0,001	○
	280°	5,696 ± 0,002	□
	288°	5,695 ± 0,002	○
	300°	5,701 ± 0,001	○
	354°	5,716 ± 0,002	○
	364°	5,721 ± 0,002 5,723 ± 0,001 5,721 ± 0,001	○ ○ ○
	420°	5,735 ± 0,002	○
	427°	5,739 ± 0,002 5,740 ± 0,001	○ □
	489°	5,761 ± 0,001	○
	524°	5,770 ± 0,001	○
	533°	5,773 ± 0,001 5,773 ± 0,003	○ □
	587°	5,792 ± 0,001	○
	598°	5,798 ± 0 002	○
	633°	5,813 ± 0,002	○
	641°	5,812 ± 0,002	○
	680°	5,833 ± 0,002	○
	681°	5,832 ± 0,003 5,829 ± 0,003	○ □
	725°	5,844 ± 0,002	○

*) Standardwert.

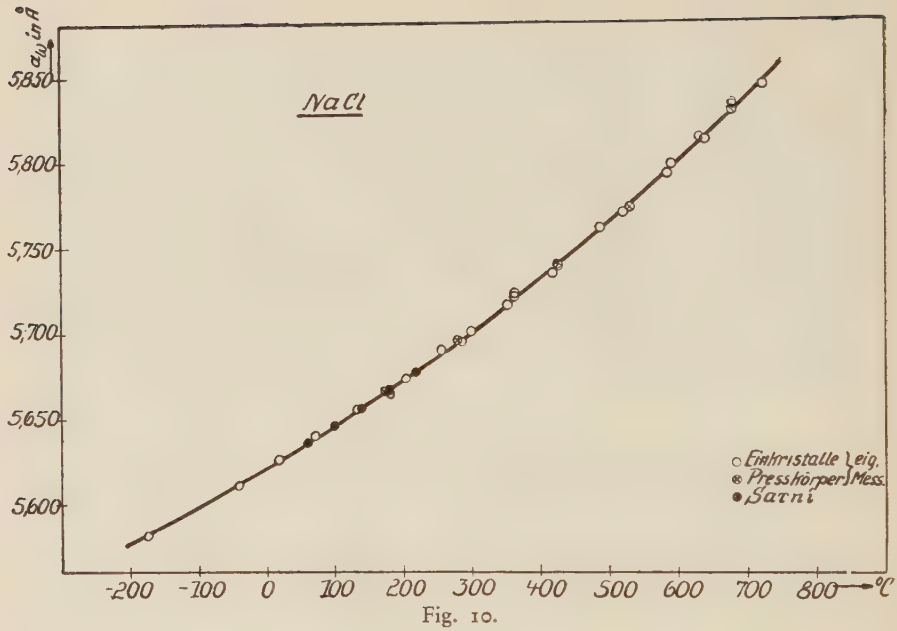

Fig. 10.

Tabelle 13 (Fig. 11)

	°C	a_w in Å
KCl	— 175°	6,234 ± 0,002
	— 42°	6,260 ± 0,002
	18°	6,277 ± 0,002
	72°	6,290 ± 0,002
	132°	6,306 ± 0,002
		6,306 ± 0,002
	176°	6,317 ± 0,002
	207°	6,325 ± 0,002
		6,326 ± 0,002
		6,327 ± 0,001
	257°	6,340 ± 0,002
	300°	6,352 ± 0,002
	305°	6,357 ± 0,002
	364°	6,375 ± 0,002
		6,372 ± 0,002
		6,374 ± 0,001
	375°	6,379 ± 0,001
	427°	6,396 ± 0,001
		6,395 ± 0,001
	489°	6,415 ± 0,001
	500	6,417 ± 0,001
	533°	6,431 ± 0,002
	598°	6,447 ± 0,001
	607°	6,455 ± 0,003
	641°	6,465 ± 0,004
	654°	6,473 ± 0,001
	681°	6,486 ± 0,006
	696°	6,492 ± 0,002

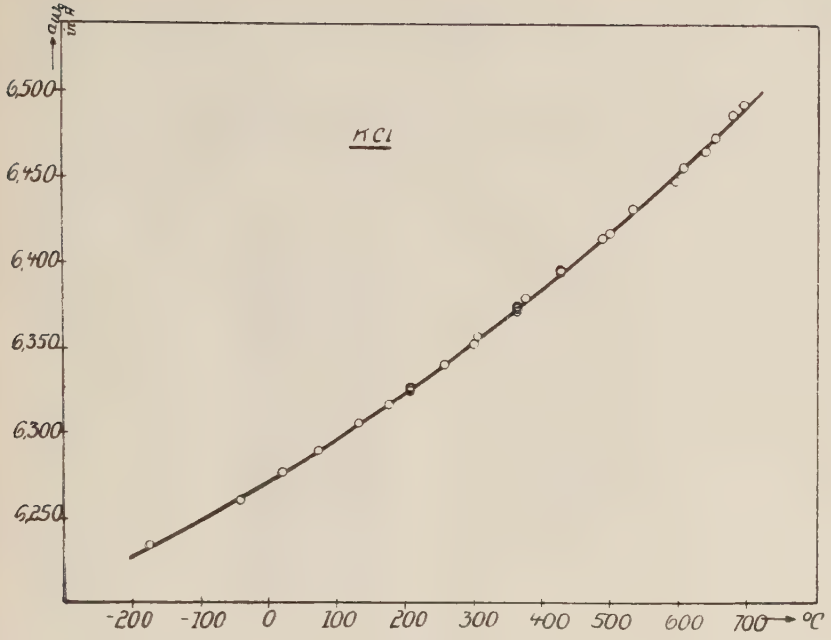

Fig. 11.

Die Ergebnisse der dann auf andere Alkalihalogenide ausgedehnten Messungen sind in Tabelle 14—19 zusammengetragen, und man prüft leicht nach, daß sich die Meßpunkte gut durch die in Tabelle 20 aufgeführten Gleichungen verbinden lassen, die allerdings nur Wert als reine Interpolationsformeln haben. Mit ihrer Hilfe wäre es auch nicht möglich, den von R. M. Buffington und W.M. Latimer (39) nach dem etwas abgeänderten Fizeauschen Verfahren gefundenen Ausdehnungskoeffizienten von Steinsalz bei tiefen Temperaturen wiederzugeben.

Die thermische Ausdehnung einiger Alkalihalogenide ist ebenfalls von A. Eucken und W. Dannöhl (40) untersucht worden unter Anwendung des Schwebungstonverfahrens zur Ermittlung kleiner Längenänderungen durch Messung kleiner Kapazitätsänderungen. Nimmt man die von den beiden Autoren für den linearen Ausdehnungskoeffizienten angegebenen Gleichungen zweiten Grades als richtig an, integriert sie und setzt die für Zimmertemperatur neubestimmten Gitterkonstanten als Ausgangswerte ein, so sieht man in der graphischen Darstellung (Fig. 12 u. 13), daß die Kurven für die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten bei Benutzung der Ausdehnungskoeffizienten von Eucken und Dannöhl aus dem röntgenmäßig

Tabelle 14

K F

°C	a_w in Å
—175°	5,299 ± 0,001
— 42°	5.322 ± 0,001
18°	5.333 ± 0,002
103°	5,350 ± 0,002
176°	5,364 ± 0,001 5.365 ± 0,002
288°	5.388 ± 0,001
303°	5,393 ± 0,002 5,392 ± 0,001
420°	5,419 ± 0.002
433°	5,422 ± 0,001
530°	5,446 ± 0,002
536°	5,447 ± 0,002
593°	5,461 ± 0,002
641°	5,476 ± 0,002 5,478 ± 0,002
735°	5,507 ± 0,002

Tabelle 15

K Br

°C	a_w in Å
— 175°	6,531 ± 0,003
— 42°	6,563 ± 0,002
18°	6,581 ± 0,002
103°	6,605 ± 0,001
173°	6,624 ± 0,002
176°	6,627 ± 0,001
300°	6,662 ± 0,002
313°	6,669 ± 0,002
382°	6,696 ± 0,001
433°	6,711 ± 0,002
447°	6,718 ± 0,003
533°	6,747 ± 0,003
547°	6,758 ± 0,001
618°	6,783 ± 0,003
643°	6,795 ± 0,002
661°	6,802 ± 0.001

Tabelle 16

K J

°C	a_w in Å
— 175°	6'999 ± 0,001
— 42°	7,031 ± 0,002 7,030 ± 0,001
18°	7,050 ± 0,003
132°	7,084 ± 0,002 7,087 ± 0,003
257°	7,125 ± 0,001
262°	7,128 ± 0,002
333°	7,154 ± 0,003
364°	7,167 ± 0,002
378°	7,170 ± 0,001
442°	7,196 ± 0,002
489°	7,217 ± 0,001
500°	7,222 ± 0,001
543°	7,240 ± 0,003
602°	7,268 ± 0,002
608°	7,268 ± 0,003

Tabelle 17

Na Br

°C	a_w in Å
— 175°	5,910 ± 0,002
— 42°	5,936 ± 0,002
18°	5,954 ± 0,002
105°	5,977 ± 0,002 5,975 ± 0,002
183°	5,997 ± 0,001 5,998 ± 0,001
271°	6,022 ± 0,001 6,025 ± 0,002
364°	6,052 ± 0,001 6,056 ± 0,001
453°	6,084 ± 0,002 6,087 ± 0,002
516°	6,106 ± 0,002
518°	6,112 ± 0,002
600°	6,143 ± 0,002
604°	6,151 ± 0,003
664°	6,171 ± 0,002
668°	6,172 ± 0,002

Tabelle 18

Li Cl

°C	a_w in Å
— 175°	5,083 ± 0,002
— 42°	5,110 ± 0,002
18°	5,127 ± 0,002
92°	5,144 ± 0,001
157°	5,162 ± 0,001
176°	5,169 ± 0,001
212°	5,177 ± 0,002
267°	5,192 ± 0,002
283°	5,200 ± 0,001
335°	5,216 ± 0,001
402°	5,238 ± 0,002
415°	5,243 ± 0,002
444°	5,254 ± 0,002

Tabelle 19

Rb Cl

°C	a_w in Å
— 175°	6,531 ± 0,003
— 42°	6,559 ± 0,002
18°	6,573 ± 0,002
132°	6,602 ± 0,001 6,603 ± 0,001
182°	6,617 ± 0,001
243°	6,631 ± 0,002
257°	6,638 ± 0,001
358°	6,672 ± 0,003
364°	6,675 ± 0,001
427°	6,697 ± 0,003
489°	6,718 ± 0,002 6,720 ± 0,003
555°	6,737 ± 0,003
593°	6,749 ± 0,004
602°	6,751 ± 0,002

Tabelle 20

Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von reinen Alkalihalogeniden.

Salz	untersuchtes Temperaturgeb. (° C)	Gestalt der Gleichung
LiCl	— 175 bis 444	$a_t = 5{,}121\ (1 + 0{,}0_4471 \cdot t + 0{,}0_7724 \cdot t^2 + 0{,}0_{11}29 \cdot t^3)$
NaCl	— 175 „ 725	$a_t = 5{,}621_5\ (1 + 0{,}0_442 \cdot t + 0{,}0_715 \cdot t^2 + 0{,}0_{11}45 \cdot t^3)$
NaBr	— 175 „ 668	$a_t = 5{,}948\ (1 + 0{,}0_4421 \cdot t + 0{,}0_718 \cdot t^2 + 0{,}0_{11}56 \cdot t^3)$
KF	— 175 735	$a_t = 5{,}329_5\ (1 + 0{,}0_4347 \cdot t + 0{,}0_711 \cdot t^2 + 0{,}0_{11}36 \cdot t^3)$
KCl	— 175 „ 696	$a_t = 6{,}272\ (1 + 0{,}0_4386 \cdot t + 0{,}0_7135 \cdot t^2 + 0{,}0_{11}35 \cdot t^3)$
KBr	— 175 „ 661	$a_t = 6{,}575_3\ (1 + 0{,}0_4400 \cdot t + 0{,}0_715 \cdot t^2 + 0{,}0_{11}55 \cdot t^3)$
KJ	— 175 „ 608	$a_t = 7{,}044\ (1 + 0{,}0_4407 \cdot t + 0{,}0_716 \cdot t^2 + 0{,}0_{11}66 \cdot t^3)$
RbCl	— 175 „ 602	$a_t = 6{,}569\ (1 + 0{,}0_4371 \cdot t + 0{,}0_716 \cdot t^2 + 0{,}0_{11}11 \cdot t^3)$

festgestellten Verlauf langsam heraustreten, unterhalb davon weiterlaufen und bei höheren Temperaturen mit ihm parallel gehen. Das gleiche Bild zeigt sich auch für KBr und KF.

Zu der so auftretenden Diskrepanz im Gang der Wärmeausdehnung läßt sich nur sagen, daß diese nicht durch die Ungenauigkeitsbreite der Temperaturbestimmung in den hier durchgeführten Versuchsreihen bedingt ist; denn H. Saïni (42), der auch röntgenmäßig die Wärmeausdehnung eines Alkalihalogenids, des Steinsalzes, gemessen hat, teilt in seiner Veröffentlichung Gitterkonstanten mit, die mit höherer Genauigkeit ermittelt wurden und alle auf der die eigenen Meßpunkte ausgleichenden Kurve liegen (Fig. 10 u. 12). Da die einen größeren Temperaturbereich umfassenden, vorliegenden Daten weiterhin erkennen ließen, daß der Ausdehnungskoeffizient im gesamten Temperaturgebiet mit der Temperatur ansteigt, wurden H. Saïnis Angaben über einen zwischen 140° und 220° C konstanten Ausdehnungskoeffizienten von reinem NaCl berichtigt (41); denn es bleibt zweifelhaft, ob man aus den zwei letzten dort abgeleiteten Werten den Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten richtig erfaßt.

Bei weiter gesteigerter Erwärmung erreichen die Kristalle schließlich die Temperatur ihres Schmelzpunktes, das Kristallgitter bricht zusammen. Daher bleibt es denkbar, daß zwischen der Wärmeausdehnung der untersuchten Alkalihalogenide und ihren Schmelzpunkten ein Zusammenhang besteht. Bezeichnet man die für die Temperatur t° C berechnete Gitterkonstante mit a_t und wählt beliebig als Aus-

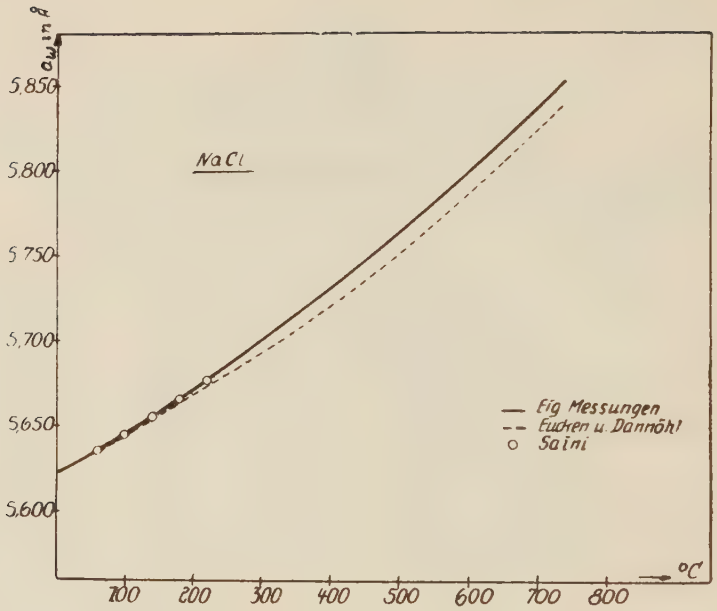
a_{Na} in Å
5,850
5,800
5,750
5,700
5,650
5,600
NaCl
Eig Messungen
Eucken u. Dannöhl
Saini
100
200
300
400
500
600
700
800
°C

Fig. 12.

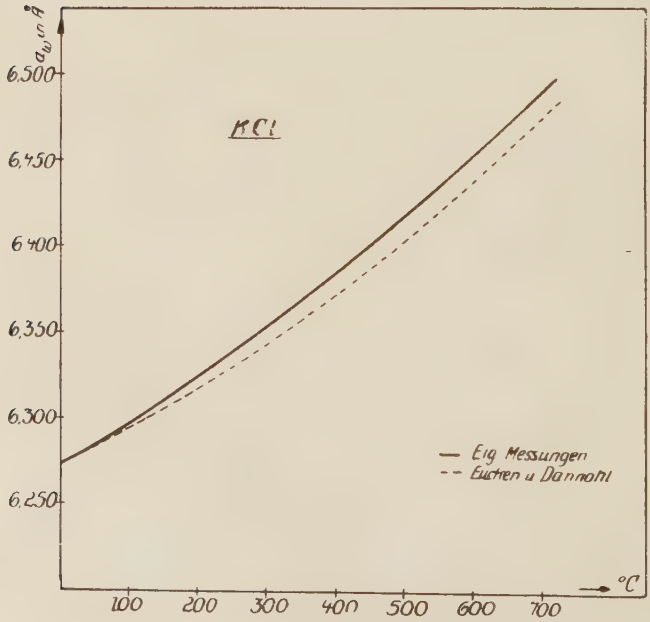
a_{K} in Å
6,500
6,450
6,400
6,350
6,300
6,250
KCl
Eig Messungen
Eucken u Dannohl
100
200
300
400
500
600
700
°C

Fig. 13.

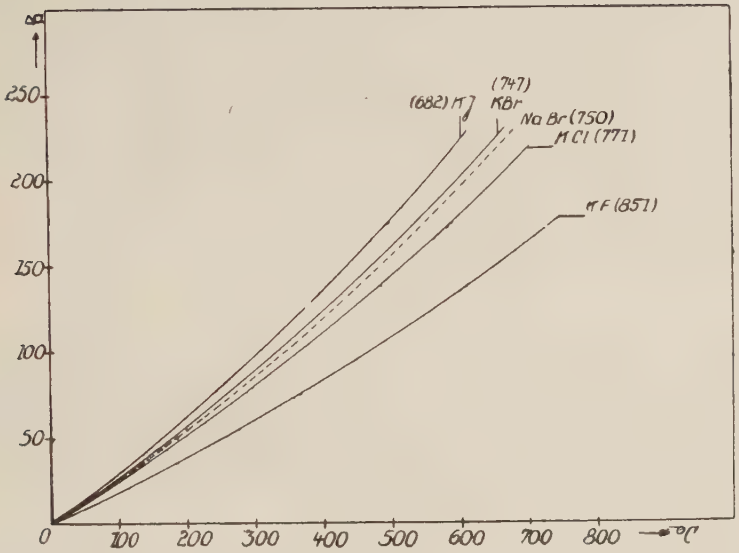
250
200
150
100
50
0
100
200
300
400
500
600
700
800
°C
(682) KJ
(747) KBr
Na Br (750)
K Cl (771)
K F (857)

Fig. 14.

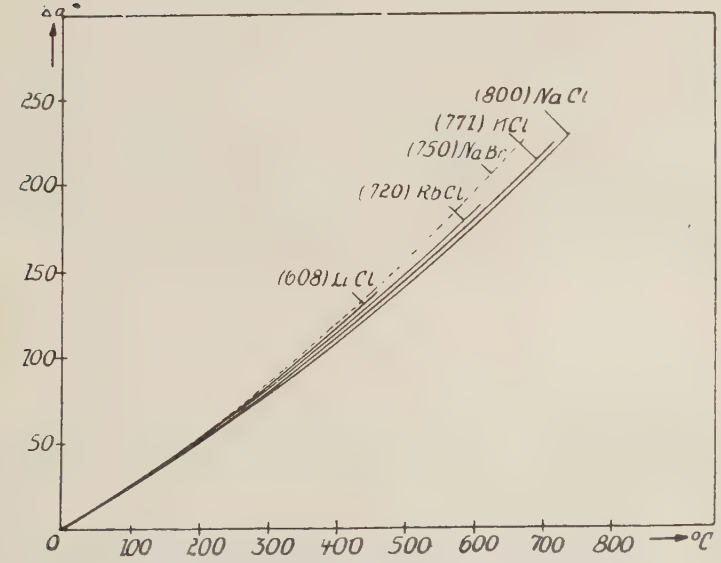
250
200
150
100
50
0
100
200
300
400
500
600
700
800
°C
(800) Na Cl
(771) K Cl
(750) Na Br
(720) Rb Cl
(608) Li Cl

Fig. 15.

gangswert a_0, so zeigt die als Funktion von der Temperatur aufgetragene Differenz $\triangle a = a_t - a_0$ anschaulich, daß bei denjenigen Salzen, die ein gleiches Ion besitzen, dem Anstieg von $\triangle a$ eine Abnahme des Schmelzpunktes gleichläuft. (Fig. 14 u. 15; die eingeklammerten Zahlen geben die aus den Angaben von Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., gemittelten Schmelzpunkttemperaturen an).

Die noch von NaBr aufgenommene Abhängigkeit gibt dabei eine Bestätigung dieses Zusammenhanges.

VI. Zusammenfassung.

1. Die Gitterkonstanten bei Zimmertemperatur von den reinen Alkalihalogeniden: LiCl, NaCl, NaBr, KF, KCl, KBr, KJ und RbCl wurden neubestimmt. Die so erhaltenen Röntgenwerte erlaubten die Aussage, den nach der Schwebemethode ermittelten Dichten im allgemeinen das größere Gewicht beizulegen.

2. Für den Einbau von KCl, $SrCl_2$ und AgCl in NaCl konnte durch Röntgenaufnahmen die auf anderem Wege gefolgerte Aussage über drei verschiedene Einlagerungsmöglichkeiten gestützt werden.

3. Im Mischkristallsystem NaCl-KCl mit 50 Mol% NaCl und ebensoviel KCl lag die Temperatur der Entmischung bei 475° C. Unterhalb dieser Grenze spalteten sich daher auch die Interferenzen des einheitlichen Kristallgitters in zwei Liniensysteme auf.

4. Die Grenzkonzentration für den mischkristallartigen Einbau bei Zimmertemperatur ergab sich auf der NaCl-reichen Seite mit 1,5$_3$ Mol% KCl, auf der KCl-reichen Seite mit 0,6$_8$ Mol% NaCl.

5. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von den obengenannten Salzen wurde untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die Aufweitung des Kristallgitters mit zunehmender Temperatur in homologen Verbindungsreihen um so stärker erfolgte, je tiefer der Schmelzpunkt des entsprechenden Alkalihalogenids lag.

Die Aufnahmefilme sowie alle Zahlentafeln mit der Berechnung der Meßergebnisse sind im Institut für theoretische Physik der Martin-Luther-Universität hinterlegt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir auch an dieser Stelle für die Ermöglichung der Versuche durch Gewährung von Mitteln und Leihgabe von Apparaten.

VII. Literatur.

(1) **A. Smekal** (Phys. ZS. **35**, 643—646, 1934): Adsorptiver Einbau und Mischkristallbildung.

(2) **R. Berthold und H. Böhm** (Metallwirtsch. **11**, Heft 42, 1932): Eine Röntgeninterferenzkammer für Reihenuntersuchungen bei hohen Temperaturen.

(3) **W. M. Cohn** (ZS. f. Phys. **50**, 123—136, 1928): Über einen Röntgenofen zur Vornahme von röntgenographischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen und über einige vorläufige Ergebnisse für Pentaerythrit und Quarz.

(4) **A. Goetz und R. C. Hergenrother** (Phys. Rev. (2) **40**, 643—661, 1932): X-Ray Studies of the Thermal Expansion of Bismuth Single Cristals. (Phys. Rev. (2) **39**, 548, 1932).

(5) **H. D. Megaw** (Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 198—214, 1933): The Thermal Expansions of Certain Cristals with Layer Lattices.

(6) **A. H. Jay** (Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 237—247, 1933): The Thermal Expansion of Quartz by X-Ray Measurements.

(7) **A. H. Jay** (Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 465—472, 1934): The Thermal Expansion of Bismuth by X-Ray Measurements.

(8) **A. H. Jay** (ZS. f. Krist. **86**, 106—111, 1933): A High Temperature X-Ray Camera for Quantitative Measurements.

(9) **H. Saïni** (Helv. Phys. Acta **6**, 597—607, 1933): Dilatation thermique de l'Argent mesurée aux rayons X.

(10) **J. Weigle et H. Saïni** (Helv. Phys. Acta **7**, 257—266, 1934): La dilatation thermique de la Calcite.

(11) **H. Saïni et A. Mercier** (Helv. Phys. Acta **7**, 267—272, 1934): Dilatation thermique du nitrate de sodium mesurée aux rayons X.

(12) **H. Saïni** (Helv. Phys. Acta **7**, 494—500, 1934): Dilatation thermique du sel gemme et du NaCl pur.

(13) **E. A. Owen and E. L. Yates** (Phil. Mag. (7) **17**, 113—131, 1934): The Thermal Expansion of the Crystal Lattices of Silver, Plantinum and Zinc.

(14) **A. Edner** (ZS. f. Phys. **73**, 623—648, 1932): Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle.
Vergl. H. Schönfeld (ZS. f. Phys. **75**, 442—467, 1932) Fig. 2.

(15) **H. G. Müller** (ZS. f. Phys. **96**, 321—327, 1935): Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge.

(16) **W. Theile** (ZS. f. Phys. **75**, 763—776, 1932): Temperaturabhängigkeit der Plastizität und Zugfestigkeit von Steinsalzkristallen.

(17) **F. Regler** (Phys. ZS. **32**, 680—687, 1931): Neue Eichungsmethode zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten an polykristallinen Materialien.

(18) **F. Lihl** (ZS. f. Krist. **83**, 193—221, 1932): Der Einfluß der Divergenz, der Präparatdicke und der Eindringtiefe auf die Präzisionsbestimmung von Gitterdimensionen nach der Methode von Debye und Scherrer.

(19) **N. H. Kolkmeijer und A. L. Th. Moesveld** (Phys. ZS. **33**, 265—269, 1932): Über die Reglersche Eichungsmethode zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten und die unsrige.

(20) **M. Siegbahn:** Spektroskopie der Röntgenstrahlen (1931).

(21) **V. M. Goldschmidt:** Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII, S. 142, 1927.

(22) **J. Köhler** (ZS. f. Phys. **78**, 375—382, 1932): IV. Dichtebestimmungen an reinen Salzkristallen und an Steinsalz mit Schwermetallzusatz.

(23) **E. A. Owen and E. L. Yates** (Phil. Mag. (7) **15**, 472—488, 1933): Precision Measurements of Crystal Parameters.

(24) **M. Straumanis und O. Mollis** (ZS. f. Phys. **94**, 184—191, 1935): Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer.

(25) **W. P. Davey** (Phys. Rev. **21**, 143—161, 1923): Precision Measurments of Crystals of the Alkali Halides.

(26) **H. Ott** (ZS. f. Krist. **63**, 222—230, 1926): Präzisionsmessungen einiger Alkalihalogenide.

(27) **R. J. Havighurst** (ZS. f. Krist. **64**, 164, 1926): Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten einiger Alkali- und Ammoniumhalogenide.

(28) **E. Broch, J. Oftedal und A. Pabst** (ZS. f. phys. Chem. (B), **3**, 209—214, 1929): Neubestimmung der Gitterkonstanten von KF, CsCl und BaF_2.

(29) **G. P. Baxter** (Amer. chem. J. **31**, 558—564, 1904): — Das spezifische Gewicht von Lithiumchlorid und -jodid. —

(30) **G. P. Baxter and C. C. Wallace** (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 259—266, 1916): The densities and cubical coefficients of expansion of the halogen salts of sodium, potassium, rubidium and cesium.

(31) **P. Wulff und A. Heigl** (ZS. f. phys. Chem. (A) **153**, 187—209, 1931): Methodisches zur Dichtebestimmung fester Stoffe, insbesondere anorganischer Salze. (Hinweis auf S. Sprockhoff).

(32) **K. Spangenberg** (ZS. f. Krist. **57**, 494—534, 1923): Dichte und Lichtbrechung der Alkalihalogenide.

(33) **F. A. Henglein** (ZS. f. phys. Chem. **115**, 91—120, 1925): Die thermische Ausdehnung einiger Alkalimetallhalogenide bei tiefen Temperaturen.

(34) **F. A. Henglein** (ZS. f. phys. Chem. **117**, 285—292, 1925): Die thermische Ausdehnung einiger Alkalimetallhalogenide bei tiefen Temperaturen. II.

(35) **R. Nacken** (Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **1**, 192, 1918): Über die Grenzen der Mischkristallbildung zwischen Kaliumchlorid und Natriumchlorid.

(36) **N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuznyj** (ZS. f. anorg. Chem. **192**, 186—201, 1907): Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen.

(37) **G. Tammann und A. Ruppelt** (ZS. f. anorg. Chem. **197**, 65—89, 1931): Die Entmischung lückenloser Mischkristallreihen.

(38) **W. Eitel** (Centralbl. f. Min. 1919, S. 173—183): Über Entmischungs-Dispersoide in anisotropen Medien.

(39) **R. M. Buffington and W. M. Latimer** (Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2305—2319, 1926): The measurement of coefficients of expansion at low temperatures. Some thermodynamic applications of expansion data.

(40) **A. Eucken und W. Dannöhl** (ZS. f. Elektrochem. **40**, 814—821, 1934): Die thermische Ausdehnung einiger Alkalihalogenide und Metalle bei hohen Temperaturen.

(41) **W. Reck und A. Smekal** (Helv. Phys. Acta **7**, 876, 1934): Röntgenographische Wärmeausdehnung von reinstem NaCl.

(42) **H. Saïni** (Helv. Phys. Acta **7**, 877, 1934): Dilatation thermique du sel gemme et du NaCl pur.

Lebenslauf.

Am 6. Oktober 1908 wurde ich in Halle/S. als Sohn des Krankenpflegers Johann Reck geboren. Von 1915 bis 1924 besuchte ich die Mittelschule der Franckeschen Stiftungen, die ich mit dem Zeugnis der mittleren Reife verließ. Nach zweijähriger Lehrzeit, während der ich Schüler der Städtischen Gewerblichen Berufsschule Halle war, legte ich 1926 die Gesellenprüfung als Elektromechaniker ab. Das Zeugnis der Reife erwarb ich dann Ostern 1929 an der Städtischen Oberrealschule am gleichen Ort. Anschließend widmete ich mich an der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg dem Studium der Physik, Mathematik, Chemie und Philosophie, und im Wintersemester 1932/33 bestand ich die praktische Prüfung für das Studium der Leibesübungen und körperlichen Erziehung.

Walter Reck